

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(3)
/6

(11)Publication number : 08-253739

(43)Date of publication of application : 01.10.1996

(51)Int.Cl.

C09J 7/00
C09J133/00
C09J137/00
C09J167/00
C09J175/04
// C09J 4/00
C09J 7/02
C09J 7/02
C09J 7/02
C09J121/00
C09J163/00

(21)Application number : 08-005488

(71)Applicant : SUMITOMO BAKELITE CO LTD

(22)Date of filing : 17.01.1996

(72)Inventor : YOSHIDA TATSUHIRO
TADA MASAHIRO
GO YOSHIYUKI

(30)Priority

Priority number : 07 6376 Priority date : 19.01.1995 Priority country : JP

(54) THERMOSETTING ADHESIVE TAPE AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a thermosetting adhesive tape which cures quickly, is excellent in heat resistance and adhesive properties, and absorbs water little.

CONSTITUTION: This thermosetting adhesive tape is produced mainly from a resin compsn. which is prepd. by compounding a maleimide deriv. having at least two maleimide groups, an org. peroxide as the cure accelerator, and at least one polymer selected from among an epoxy resin, a polyester resin, a polyurethane resin, a polyvinyl butyral resin, a butadiene rubber, a styrene-butadiene rubber, an isoprene rubber, an acrylic rubber, an ethylene-acrylic rubber, and an acrylonitrile-butadiene rubber.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 05.12.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-253739

(43) 公開日 平成8年(1996)10月1日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 J 7/00	J H L		C 0 9 J 7/00	J H L
133/00	J D C		133/00	J D C
137/00	J D F		137/00	J D F
167/00	J F R		167/00	J F R
175/04	J F H		175/04	J F H
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 6 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号	特願平8-5488	(71) 出願人	000002141 住友ベークライト株式会社 東京都品川区東品川2丁目5番8号
(22) 出願日	平成8年(1996)1月17日	(72) 発明者	吉田 達弘 東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友 ベークライト株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平7-6376	(72) 発明者	多田 昌弘 東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友 ベークライト株式会社内
(32) 優先日	平7(1995)1月19日	(72) 発明者	郷 義幸 東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友 ベークライト株式会社内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 熱硬化性接着テープおよびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 速硬化性であり、かつ耐熱性、接着性、低吸水性に優れた熱硬化性接着テープを提供する。

【解決手段】 マレイミド基を2個以上含むマレイミド誘導体(成分A)および硬化促進剤として有機過酸化物(成分B)とを必須成分として含有し、これにエポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、イソプレンゴム、アクリルゴム、エチレン-アクリルゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴムからなる群の中から選ばれた少なくとも1種の樹脂(成分C)を配合してなる樹脂組成物を主たる成分とする熱硬化性接着テープ。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 マレイミド基を2個以上含むマレイミド誘導体（成分A）および硬化促進剤として有機過酸化物（成分B）とを必須成分として含有し、これにエポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、イソブレンゴム、アクリルゴム、エチレン-アクリルゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴムからなる群の中から選ばれた少なくとも1種の樹脂（成分C）を配合してなる樹脂組成物を主たる成分とする熱硬化性接着テープ。

【請求項2】 請求項1記載の成分A 100重量部に対して、成分Bを0.5～8重量部、成分Cを20～200重量部を配合してなる請求項1記載の樹脂組成物を主たる成分とする熱硬化性接着テープ。

【請求項3】 請求項1または2記載の樹脂組成物の溶液を、支持体の片面又は両面に流延成形する熱硬化性接着テープの製造方法。

【請求項4】 請求項1または2記載の樹脂組成物の溶液を、支持体の上に流延成形後、乾燥後、支持体から剥離して得る熱硬化性接着テープの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、電子部品接着用途、特に回路基板材料や半導体実装材料として金属、積層板、シリコン基板に対する接着性に優れ、かつ速硬化性、耐熱性、低吸水性を併せもつ熱硬化性接着テープと、その製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 電子部品用の接着テープは、例えば積層板、フレキシブル回路基板、リードフレーム固定用などに使用され、金属と積層板材料、金属と耐熱性プラスチックフィルム、金属と金属の間を接合するものである。

【0003】 近年電子及び電気機器産業の発達に伴い、通信用、工業用、民生用等の機器の小型化、軽量化、高信頼性化および実装方式の簡易化が要求され、それに伴って半導体チップの大容量化、プリント回路やリードフレームのファインピッチ化が急速に進み、より高機能化、高信頼性化が求められている。このような例として軽くて折り曲げが可能なプラスチックフィルムを絶縁基板としたフレキシブル回路基板がある。これまでにプラスチックフィルムと金属箔とを接着する種々の接着性樹脂組成物が研究されており、例えば、エポキシ樹脂、ポリアクリロニトリル樹脂、ポリアクリル酸エステル樹脂、フェノール樹脂/ニトリルゴム系、フェノール樹脂/ポリビニルアセタール系、フェノール樹脂/エポキシ樹脂/ニトリルゴム系などを単独あるいは混合して接着剤として研究開発され、実用化されている。このような熱硬化性接着剤樹脂はその加熱硬化に高温長時間を

必要とし生産性が悪い、加熱硬化時に多量の揮発分を発生し、基板あるいはリードを汚染する、吸湿性が高い、など高信頼性接着剤としての要求を満たすことが難しくなりつつあり、新しい接着剤の開発が求められている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的とするところは、速硬化性であり、かつ耐熱性、接着性、低吸水性に優れた熱硬化性接着テープを提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明は、マレイミド基を2個以上含むマレイミド誘導体（成分A）および硬化促進剤として有機過酸化物（成分B）とを必須成分として含有し、これにエポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、イソブレンゴム、アクリルゴム、エチレン-アクリルゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴムからなる群の中から選ばれた少なくとも1種の樹脂（成分C）を配合してなる樹脂組成物を主たる成分とする熱硬化性接着テープおよびその製造方法に関する。

【0006】

【発明の実施の形態】 本発明の接着剤樹脂は、マレイミド基を2個以上含むマレイミド誘導体（成分A）および硬化促進剤として有機過酸化物（成分B）とを必須成分として含有し、これにエポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、イソブレンゴム、アクリルゴム、エチレン-アクリルゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴムからなる群の中から選ばれた少なくとも1種の樹脂（成分C）を配合してなる樹脂組成物を主たる成分とし、それぞれの重量比は、成分A 100重量部に対して、成分Bを0.5～8重量部、成分Cを20～200重量部を配合してなることを特徴とする熱硬化性樹脂組成物である。

【0007】 本発明で用いられるマレイミド誘導体としては、分子中にマレイミド基を少なくとも2個以上含有するもので、例えば、1-メチル-2,4-ビスマレイミドベンゼン、N, N'-m-フェニレンビスマレイミド、N, N'-p-フェニレンビスマレイミド、N, N'-m-トリレンビスマレイミド、N, N'-4,4'-ビフェニレンビスマレイミド、N, N'-4,4'-[3,3'-ジメチル-ビフェニレン]ビスマレイミド、N, N'-4,4'-[3,3'-ジメチルジフェニルメタン]ビスマレイミド、N, N'-4,4'-[3,3'-ジエチルジフェニルメタン]ビスマレイミド、N, N'-4,4'-ジフェニルメタンビスマレイミド、N, N'-4,4'-ジフェニルプロパンビスマレイミド、N, N'-4,4'-ジフェニルエーテルビスマレイミド、N, N'-3,3'-ジフェニルスルホンビスマレイミド、N, N'-4,4'-ジフェニル

スルホンビスマレイミド、2, 2-ビス〔4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル〕プロパン、2, 2-ビス〔3-*t*-ブチル-4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル〕プロパン、2, 2-ビス〔3-*s*-ブチル-4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル〕プロパン、1, 1-ビス〔4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル〕デカン、1, 1-ビス〔2-メチル-4-(4-マレイミドフェノキシ)-5-*t*-ブチルフェニル〕-2-メチルプロパン、4, 4'-シクロヘキシリデン-ビス〔1-(4-マレイミドフェノキシ)-2-(1, 1-ジメチルエチル)ベンゼン〕、4, 4'-メチレン-ビス〔1-(4-マレイミドフェノキシ)-2, 6-ビス(1, 1-ジメチルエチル)ベンゼン〕、4, 4'-メチレン-ビス〔1-(4-マレイミドフェノキシ)-2, 6-ジ-*s*-ブチルベンゼン〕、4, 4'-シクロヘキシリデン-ビス〔1-(4-マレイミドフェノキシ)-2-シクロヘキシルベンゼン〕、4, 4'-メチレン-ビス〔1-(マレイミドフェノキシ)-2-ノニルベンゼン〕、4, 4'-〔1-メチルエチリデン〕-ビス〔1-(マレイミドフェノキシ)-2, 6-ビス(1, 1-ジメチルエチル)ベンゼン〕、4, 4'-〔2-エチルヘキシリデン〕-ビス〔1-(マレイミドフェノキシ)-ベンゼン〕、4, 4'-〔1-メチルヘブチリデン〕-ビス〔1-(マレイミドフェノキシ)-ベンゼン〕、4, 4'-シクロヘキシリデン-ビス〔1-(マレイミドフェノキシ)-3-メチルベンゼン〕、2, 2-ビス〔4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル〕プロパン、2, 2-ビス〔4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル〕ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス〔3-メチル-4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル〕プロパン、2, 2-ビス〔3-メチル-4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル〕ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス〔3, 5-ジメチル-4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル〕プロパン、2, 2-ビス〔3, 5-ジメチル-4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル〕ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス〔3-エチル-4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル〕ヘキサフルオロプロパン、ビス〔3-メチル-4-(マレイミドフェノキシ)フェニル〕メタン、ビス〔3, 5-ジメチル-4-(マレイミドフェノキシ)フェニル〕メタン、ビス〔3-エチル-4-(マレイミドフェノキシ)フェニル〕メタン、3, 8-ビス〔4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル〕トリシクロ〔5, 2, 1, 0^{2.6}〕デカン、4, 8-ビス〔4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル〕トリシクロ〔5, 2, 1, 0^{2.6}〕デカン、3, 9-ビス〔4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル〕トリシクロ〔5, 2, 1, 0^{2.6}〕デカン、4, 9-ビス〔4-(4-マ

レイミドフェノキシ)フェニル〕トリシクロ〔5, 2, 1, 0^{2.6}〕デカン、1, 8-ビス〔4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル〕メンタン、1, 8-ビス〔3-メチル-4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル〕メンタン、1, 8-ビス〔3, 5-ジメチル-4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル〕メンタンなどを挙げることができる。これらを単独、あるいは併用して使用することができる。

【0008】本発明で用いられる有機過酸化物としては、例えば、*t*-ブチルクミルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、 α , α' -ビス(*t*-ブチルパーオキシ-*m*-イソプロピル)ベンゼン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキシ-3などが好適に挙げられる。AIBN、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド、アセチルパーオキサイドなどは分解温度が低く、保存安定性、硬化物性に劣り好ましくない。

【0009】有機過酸化物の添加量は、成分Aマレイミド誘導体100重量部に対して0.5~8重量部用いることが好ましい。0.5重量部より少ないと短時間で硬化が完了せず硬化物が不均一となり好ましくない。8重量部を越えて用いると硬化時に発泡したり、分解せずに残留した有機過酸化物により硬化物性が低下する。

【0010】本発明で用いられる樹脂成分Cとしては、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、イソプレンゴム、アクリルゴム、エチレン-アクリルゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴムからなる群の中から選ばれた少なくとも1種の樹脂を配合することが好ましい。

【0011】その量比については、成分Aマレイミド誘導体100重量部に対して、20~200重量部であることが好ましい。20重量部より少ないと硬化物の接着性、靱性が低下し、吸水率も若干高くなってしまふ。200重量部を越えるとマレイミドの硬化物性が十分に発現せず好ましくない。

【0012】本発明の樹脂組成物は、フェノール樹脂、シアネート樹脂などを併用することが可能である。また作業性、接着性等の特性を損なわない範囲で微細な無機充填材が配合されていても良い。

【0013】前記樹脂組成物を溶解させる有機溶剤としては特に限定されないが、沸点が120℃以下であることが好ましい。たとえばケトン系溶剤としてアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノンを挙げることができる。これらの溶剤は単独で使用しても良いし、2種以上を混合して用いることもできる。アミド系溶剤、例えばN, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドンなどはその沸点が高

いため塗工乾燥時に高温を必要とし、有機過酸化物の分解を引き起こす点で好ましくない。

【0014】樹脂ワニスには表面平滑性を出すための平滑剤、レベリング剤、脱泡剤などの各種添加剤を必要に応じて添加することができる。

【0015】本発明において樹脂ワニスを接着テープとするには、樹脂ワニスを流延あるいは塗布して得られ、例えば耐熱性フィルム基材を支持体として用い、その片面または両面に同様に接着剤樹脂層を形成させ、支持体と共に接着テープとしたり、ロール、金属シート、ポリエステルシートなどの離型シートの上にフローコーター、ロールコーターなどによりフィルムを形成させ、加熱・乾燥後剥離して接着テープとするなどの方法で得ることができる。

【0016】本発明において使用する耐熱性フィルム基材は、ポリイミド樹脂フィルムが熱膨張係数が小さく温度変化に対する寸法安定性に優れていること、可撓性に富み取り扱い易いこと、本発明の樹脂との密着力が優れている点で好ましい。特にガラス転移温度 350℃以上のポリイミド樹脂は、塗布ワニスを乾燥する工程での作業性、安定性の点で優れている。

【0017】樹脂ワニスの塗布・乾燥は、フローコーター、ロールコーターなどの塗布設備と熱風乾燥炉を組み合わせた装置などを用いることができる。樹脂ワニスを支持体に塗工後、熱風乾燥炉に導きワニスの溶剤を揮散させるに十分な温度と風量でもって乾燥する。

【0018】本発明の接着テープの使用方法是特に限定されるものではないが、roll-to-rollの短時間のロール圧着による連続ラミネート法や所定の形状に切断して加熱したヒートブロックで熱圧着して接着する方法などが挙げられる。

【0019】本発明の熱硬化性接着テープは、後硬化の時間が短くても耐熱性を発現することが可能であり、かつ接着性、低吸水性に優れているので、回路基板材料、半導体実装用材料として有用である。以下実施例により本発明を詳細に説明するが、これらの実施例に限定され

るものではない。

【0020】

【実施例】

（実施例 1）表 1 の配合に従って、メチルエチルケトン（MEK）500 g に成分 C としてビスフェノール A 型エポキシ樹脂（エピコート 828、油化シェルエポキシ（株）製）100 g を添加し均一に溶解した後、2, 2-ビス（4-（4-マレイミドフェノキシ）フェニル）プロパン（MB8000、三菱油化（株）製）100 g、 α , α' -ビス（ α -ブチルパーオキシ-m-イソプロピル）ベンゼン（PBP、日本油脂（株）製）2 g を加え攪拌し、樹脂組成物ワニスを得た。

【0021】このワニスをリバースロールコーターでポリイミドフィルム（商品名ユーピレックス SGA、厚み 50 μ m、宇部興産株式会社製）の片面に塗布し、接着剤層の厚みが 30 μ m の接着テープを得た。乾燥温度は最高 110℃で乾燥時間 6 分であった。この接着テープを 35 μ m 電解銅箔の黒処理をしていない金属光沢面にヒートブロックを有する熱プレスで圧着して試験片を作成した。接着条件は 120℃/1 秒、圧力は 4 kg/cm²であった。この試験片を 200℃/90 秒間熱板上で硬化させ、引張り試験機により 180 度ピール強度を測定した（引張り速度 50 mm/min）。破断面は接着剤層が凝集破壊し、発泡は全く見られなかった。

【0022】樹脂組成物の硬化後の物性値は、フィルム状試験片を用いて測定した。これは樹脂ワニスをリバースロールコーターで二軸延伸ポリエステルフィルム（商品名ダイヤホイル、厚さ 50 μ m、三菱レイヨン（株）製）に塗布し、乾燥後ポリエステルフィルムから剥離し、50 μ m 厚みのフィルム状試験片を得た。熱分解開始温度は示差熱重量測定装置（TG/DTA、昇温速度 10℃/min、空気下）、吸水率は JIS K7209（D-24 hr/23℃）により求め、結果を表 1 に示した。

【0023】

【表 1】

表 1

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
配 合	成分 A	MB8000	MB8000	MB3000 ^{(*)1}	MB3000
	配合量 (g)	100	100	100	100
	成分 B	PBP	PBP	DCP ^{(*)2}	PBP
	配合量 (g)	2	2	5	1
	成分 C	エポキシ樹脂	PNR-1H ^{(*)3}	ペイマック G ^{(*)4}	エポキシ樹脂 ^{(*)5}
	配合量 (g)	100	70	150	50
硬化乾燥条件					
温度 (°C)		40-80-110	40-80-110	40-80-100	40-80-110
時間 (秒)		各 120	各 120	各 120	各 120
硬化温度 (°C)		200	200	200	200
硬化時間 (秒)		90	90	90	120
180度 ピール強度 (kgf/cm)		1.58	1.74	1.27	1.16
熱分解開始温度 (°C)		357	329	363	315
吸水率 (%)		1.18	1.03	1.14	1.22

(*)1 N, N'-4, 4'-ジフェニルメタンビスマレイミド、三菱油化(株)製

(*)2 ジクミルパーオキサイド、日本油脂(株)製

(*)3 アクリロニトリル-ブタジエンゴム、日本合成ゴム(株)製

(*)4 エチレン-アクリルゴム、デュポン(株)製

(*)5 ポリウレタン樹脂、日本ポリウレタン工業(株)製

【0024】(実施例 2~4) 実施例 1 と同様にして表 1 に示す配合にて樹脂ワニス进行调整、接着テープを作成、評価した。

【0025】(比較例 1~3) 表 2 の配合に従って、実施例 1 と同様に試験片を作成した。

【0026】

【表 2】

表 2

		比較例 1	比較例 2	比較例 3
配 合	成分 A	MB8000	MB8000	-
	配合量 (g)	100	100	-
	成分 B	PBP	-	PBP
	配合量 (g)	2	-	2
	成分 C	エポキシ樹脂	PNR-1H	PNR-1H
	配合量 (g)	100	70	70
硬化乾燥条件				
温度 (°C)		40-80-110	40-80-110	40-80-110
時間 (秒)		各 120	各 120	各 120
硬化温度 (°C)		-	200	200
硬化時間 (秒)		-	90	90
180度 ピール強度 (kgf/cm)		1.12	0.20	~0
熱分解開始温度 (°C)		214	244	170
吸水率 (%)		1.82	1.10	2.10

【0027】表 2 の結果から、たとえ短時間であっても硬化の工程が無いと、熱分解開始温度は低下し、吸水率は高くなっている。また成分 A、B、C のうち、いずれかの成分が欠けても期待する物性は発現しないことがわかる。以上の実施例から本発明により、短時間の硬化でも実用に耐え得る接着性、耐熱性、低吸水性に優れている熱硬化性接着テープを得られることが示される。

【0028】

【発明の効果】本発明による熱硬化性接着テープは、短時間の硬化でも耐熱性、接着性、低吸水性に優れているので、回路基板材料、半導体実装用材料などに有利に用いることができる。また連続作業性を図ることが可能となり、生産性の向上を期待することができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
// C 0 9 J	4/00	J B M	C 0 9 J	J B M
	7/02	J J U		J J U
		J K E		J K E
		J K Z		J K Z
	121/00	J D Q		J D Q
	163/00	J F P		J F P